

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-048916

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C08F 4/654

C08F 10/00

C08F 10/06

(21)Application number : 11-229611

(71)Applicant : JAPAN POLYCHEM CORP

(22)Date of filing : 16.08.1999

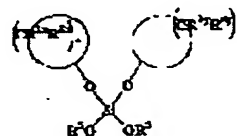
(72)Inventor : ITO MASAOKI

(54) α -OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND POLYMERIZATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an α -olefin polymerization catalyst useful for the production of an olefin polymer having high melt tension and excellent moldability by including a specific solid catalyst, an organic aluminum compound and a specific silicon compound.

SOLUTION: The objective catalyst contains (A) a solid catalyst component produced by contacting (i) a solid component for polymerization containing titanium, magnesium and a halogen as essential components with (ii) a silicon compound of formula I [the group of formula II ((x) is an integer of ≥ 5 ; R1x and R2x are each a substituent containing at least one kind of element selected from C, H, O, etc.), and the group of formula III ((y) is an integer of ≥ 5 ; R3y and R4y are each a substituent containing at least one kind of element selected from C, H, O, etc.), are each an alicyclic hydrocarbon group containing substituent or the like; R5 is a 1-6C chain hydrocarbon group], (B) an organic aluminum compound component and (C) a silicon compound component of formula IV [R11 is a hydrocarbon group which may contain hetero-atoms; R12 is a hydrocarbon group same as or different from R11, R13 is a hydrocarbon group; $2 \leq m \leq 3$].



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.07.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-48916
(P2001-48916A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 F 4/654		C 0 8 F 4/654	4 J 0 2 8
10/00		10/00	4 J 1 0 0
10/06		10/06	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-229611

(22)出願日 平成11年8月16日(1999.8.16)

(71)出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72)発明者 伊藤 正顕

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社材料開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒および重合方法

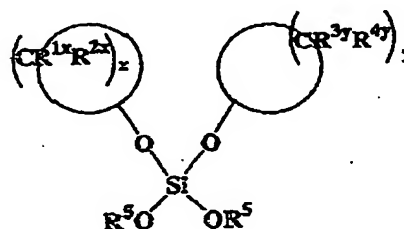
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 シート、ブロー、射出成形などに好適な高活性、高立体規則性、かつ熔融張力が高いポリプロピレンを製造しうるMgCl₂担持型触媒を提供する。

【解決手段】 以下の成分(A)、有機Al化合物成分(B)およびR^{1 1} R^{1 2}、- Si(OR^{1 3})

。(R^{1 1}、R^{1 2}はヘテロ原子含有又は不含の炭化水素基。R^{1 3}は炭化水素基。2 ≤ m ≤ 3)のケイ素化合物成分(C)を組み合わせるα-オレフィン重合用触媒を製造し、これを用いてプロピレンを重合する。成分

(A)：(A1)および(A2)を接触させてなる固体触媒成分。[A1：Ti、Mg、およびハロゲンを含む重合用固体成分。A2：下記一般式(1)で表されるケイ素化合物。]



【特許請求の範囲】

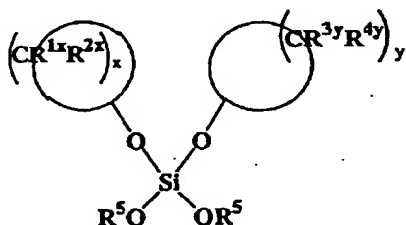
【請求項1】 以下に示す成分(A)、成分(B)および成分(C)からなることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒。

成分(A)：以下の成分(A1)および成分(A2)を接触させてなる固体触媒成分。

(A1)：チタン、マグネシウム、およびハロゲンを必須成分として含有する重合用固体成分。

(A2)：下記一般式(1)で表されるケイ素化合物。

【化1】



(ここで、式(1)中、

【化2】



は、置換基含有の脂環式炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、 x 、 y は5以上の整数である。 R^1 、 R^2 は各々炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、磷、ホウ素およびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該 R^1 および R^2 のうち少なくとも1つは水素以外のものである。 R^3 、 R^4 は各々炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、磷、ホウ素およびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは水素以外のものである。 R^5 は炭素数1~6の鎖状炭化水素基である。)。

成分(B)：有機アルミニウム化合物成分

成分(C)：下記一般式(2)で表されるケイ素化合物成分

【化3】



(ここで、 R^1 は、ヘテロ原子含有又は不含の炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる炭化水素基である。また R^3 は炭化水素基である。なお、 m は $2 \leq m \leq 3$ である。)

【請求項2】 前記成分(A1)が電子供与体を含み、かつその電子供与体が有機酸エステル化合物および有機酸ハライド化合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項3】 請求項1または2記載の α -オレフィン重合用触媒を用いてプロピレンを重合することを特徴とする、プロピレンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熔融張力が高く、成形加工性に優れたオレフィン重合体を製造しうる重合用触媒およびそれを用いた α -オレフィンの重合方法に関する。詳しくは、本発明は、ブロー、シート、射出成形に好適に利用できる結晶性ポリプロピレンを製造しうる重合用触媒およびそれを用いたプロピレンの重合方法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】シート成形、ブロー成形等に使用するポリマーは、熔融張力の高いことが必要とされ、そのためには分子量分布が広いことが必要とされてきた。また、射出成形においても、成形外観を良くする為には熔融張力が高いことが必要とされている。そこで従来、熔融張力の高いポリマーを製造するにはTiCl₄系触媒を使用してきた。しかしながら、TiCl₄系触媒の使用には一般に活性が低く、また立体規則性が劣ることからアタックポリマー派生量が多く、また製品の剛性が十分高くないといった問題点がある。

20

【0003】そこで、これらの問題を解決するため、高活性、高立体規則性を持つポリプロピレンを製造できるMgCl₂担持型触媒に関して、分子量分布を広げ熔融張力の高いポリマーを製造できるようにするため種々検討を行ってきた。しかしながら分子量分布に関しては依然TiCl₄系触媒と比べ狭く、熔融張力も十分高くないためシート成形、ブロー成形においては成形加工性がよくない、射出成形においてはフローマークが出る等により成形外観が悪い、という問題点がある。したがってブロー成形、シート成形、といった高い熔融張力の必要とされる成形方法に対しては、MgCl₂担持型触媒および製造法では好適なポリマーを提供できるものではなかった。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の問題点を解決し、シート、ブロー、射出成形などに好適な高活性、高立体規則性、かつ熔融張力が高いポリプロピレンを製造しうるMgCl₂担持型触媒を提供することを課題とする。

40

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況下、MgCl₂担持型触媒の改良の試みを種々行った結果、特定の構造を有するテトラアルコキシケイ素化合物を使用することにより、さらに熔融張力を高くできることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、以下に示す成分

(A)、成分(B)および成分(C)からなることを特徴とする α -オレフィン重合用触媒を提供する。

成分(A)：以下の成分(A1)および成分(A2)を接触させてなる固体触媒成分。

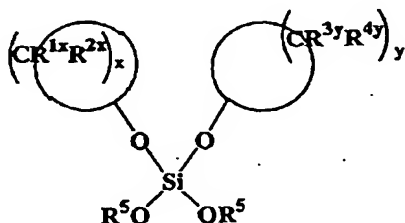
50

(A1) : チタン、マグネシウム、およびハロゲンを必須成分として含有する重合用固体成分。

(A2) : 下記一般式(1)で表されるケイ素化合物。

【0007】

【化4】



【0008】(ここで、式(1)中、

【0009】

【化5】



【0010】は、置換基含有の脂環式炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、 x 、 y は5以上の整数である。 R^1 、 R^2 は各々炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、磷、ホウ素およびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該 R^1 および R^2 のうち少なくとも1つは水素以外のものである。 R^3 、 R^4 は各々炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、磷、ホウ素およびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つは水素以外のものである。 R^5 は炭素数1～6の鎖状炭化水素基である。）

成分(B) : 有機アルミニウム化合物成分

成分(C) : 下記一般式(2)で表されるケイ素化合物成分

【0011】

【化6】

R^1 、 R^2 、 \dots 、 $Si(OR^3)_m$ 、 \dots (2)

【0012】(ここで、 R^1 は、ヘテロ原子含有又は不含の炭化水素基であり、 R^2 は R^1 と同一もしくは異なる炭化水素基である。また R^3 は炭化水素基である。なお、 m は $2 \leq m \leq 3$ である。)

【0013】また、本発明は、前記成分(A1)が電子供与体を含み、かつその電子供与体が有機酸エステル化合物および有機酸ハライド化合物からなる群から選択されることを特徴とする前記 α -オレフィン重合用触媒を提供する。また、本発明は、前記いずれかの α -オレフィン重合用触媒を用いてプロピレンを重合することを特徴とするプロピレンの重合方法を提供する。

【0014】触媒成分にテトラアルコキシケイ素化合物を使用する重合方法としては、特開平4-227707に既に開示されている。しかしながら、このような化

物を使用した場合には、依然として溶融張力改良の効果は不十分であり、したがって、流れ性、スパイラルフローの改良は依然として不十分であった。これに対し、本発明では、特定のテトラアルコキシシラン化合物を使用することにより、溶融張力およびスパイラルフローの改良効果が十分に得られ、成形サイクルの短縮および大型成形品のコスト削減に寄与できる技術を確立したものである。

【0015】

10 【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。本発明に用いられる触媒は、特定の成分(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)、成分(B)および成分(C))のみであるということ意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを排除しない。

【0016】(1) 固体触媒成分(A)

本発明の触媒の成分(A)は、特定の固体成分(成分(A1))および特定のケイ素化合物(成分(A2))とを接触して生成される固体触媒成分である。このような本発明の成分(A)は、上記必須三成分以外の合目的な他の成分の共存を排除しない。

【0017】<成分(A1)>本発明で用いられる固体成分(A1)は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有してなるプロピレンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものと存在してもよいことを示すものである。

【0018】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等の $Mg(OR^6)_2 - pXp$ (ここで、 R^6 は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 2$ である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましい。

【0019】また、チタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR^7)_4 - qXq$ 。(ここで、 R^7 は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 q は $0 \leq q \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、

$Ti(O-is-C_3H_7)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)(O-n-C_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-is-C_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_3Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_6H_{13})Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-is-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-n-C_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-n-C_8H_{17})_4$ 、 $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$ 等が挙げられる。

【0020】また、 TiX'_4 （ここで、 X' はハロゲンである。）に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_8O$ 等が挙げられる。

【0021】また、 $TiCl_3$ （ $TiCl_4$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む）、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 等が好ましい。

【0022】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび（または）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えば $AlCl_3$ 等のアルミニウムのハロゲン化物や $SiCl_4$ 等のケイ素のハロゲン化物、 PCl_3 、 PCl_5 等のリンのハロゲン化物、 WCl_6 等のタングステンのハロゲン化物、 $MOCl_5$ 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0023】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-is-C_3H_7)_3$ 、 $Al(OCH_3)_2Cl$ 等のアルミニウム化合物および $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_6H_5)_3$ 等のホウ素化合物等や他成分を使用することも可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差し支えない。

【0024】さらに、この固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することも

できる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0025】より具体的には、（イ）メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類、（ロ）フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6～25のフェノール類、（ハ）アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3～15のケトン類、

【0026】（ニ）アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒドナフトアルデヒドナードの炭素数2～15のアルデヒド類、

【0027】（ホ）ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリドナードの有機酸モノエステル、または、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘブチル、コハク酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、1,2-シクロヘキサノールカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1,2-ジメチルカルボキシレート、シクロプロパン-1,2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1,1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2～20の有機酸エステル類、

【0028】（ヘ）ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、（ト）アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数

10

20

30

40

50

2～15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2～20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドナードの酸アミド類、

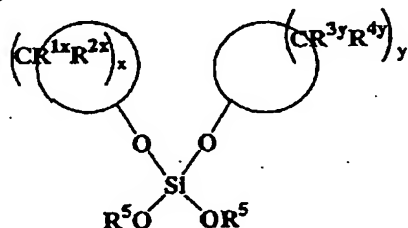
【0029】(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、(ヲ)2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(t-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-S-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類、(ワ)2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4,5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類等を挙げることができる。これらの電子供与体は、二種類以上用いることができる。

【0030】これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物および酸ハライド化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物およびフタル酸ジハライド化合物である。

【0031】<成分(A2)>本発明の成分(A2)は、下記一般式(1)で表されるケイ素化合物である。

【0032】

【化7】



【0033】ここで、

【0034】

【化8】



【0035】は、置換基含有の脂環式炭化水素基又はヘテロ原子含有炭化水素基であり、x、yは5以上の整数である。R¹、R²は各々炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該R¹およびR²のうち少なくとも1つは水素以外のものである。R³、R⁴は各々炭素、水

素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、燐、ホウ素およびケイ素からなる群から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、該R³およびR⁴のうち少なくとも1つは水素以外のものである。R⁵は炭素数1～6の鎖状炭化水素基である。前記ケイ素化合物は、具体的には以下に示す化合物が挙げられる。なお、以下の化合物の表示において、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「nPr」はノルマルプロピル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「nBu」はノルマルブチル基を、「tBu」はターシャリーブチル基を、「cHexO」はシクロヘキシロキシ(cyclohexyloxy)基を各々表す。

【0036】(1Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(4Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2Et-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3Et-cHexO)₂Si(OMe)₂、(4Et-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2nPr-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3nPr-cHexO)₂Si(OMe)₂、(4nPr-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2iPr-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3iPr-cHexO)₂Si(OMe)₂、(4iPr-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2nBu-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3nBu-cHexO)₂Si(OMe)₂、(4nBu-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2tBu-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3tBu-cHexO)₂Si(OMe)₂、(4tBu-cHexO)₂Si(OMe)₂、(2,6Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3,5Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(3,3,5,5Me-cHexO)₂Si(OMe)₂、(menthoxy)₂Si(OMe)₂、(camphenyox)₂Si(OMe)₂、

【0037】(1Me-cHexO)₂Si(OEt)₂、(2Me-cHexO)₂Si(OEt)₂、(3Me-cHexO)₂Si(OEt)₂、(4Me-cHexO)₂Si(OEt)₂、(2Et-cHexO)₂Si(OEt)₂、(3Et-cHexO)₂Si(OEt)₂、(4Et-cHexO)₂Si(OEt)₂、(2nPr-cHexO)₂Si(OEt)₂、(3nPr-cHexO)₂Si(OEt)₂、(4nPr-cHexO)₂Si(OEt)₂、(2iPr-cHexO)₂Si(OEt)₂、(3iPr-cHexO)₂Si(OEt)₂、(4iPr-cHexO)₂Si(OEt)₂、(2nBu-cHexO)₂Si(OEt)₂、(3nBu-cHexO)₂Si(OEt)₂、(4nBu-cHexO)₂Si(OEt)₂、

$t)_2$ 、 $(2tBu-cHexO)_2Si(OEt)_2$ 、 $(3tBu-cHexO)_2Si(OEt)_2$ 、 $(4tBu-cHexO)_2Si(OEt)_2$ 、 $(2,6Me-cHexO)_2Si(OEt)_2$ 、 $(3,5Me-cHexO)_2Si(OEt)_2$ 、 $(3,3,5,5Me-cHexO)_2Si(OEt)_2$ 、 $(menthoxy)_2Si(OEt)_2$ 、 $(camphenyloxy)_2Si(OEt)_2$ 、等が挙げられる。

【0038】また、置換基どうしが結合して間を形成する例としては、 $(1-decahydronaphthoxy)_2Si(OMe)_2$ 、 $(1-decahydronaphthoxy)_2Si(OEt)_2$ 、 $(2-decahydronaphthoxy)_2Si(OMe)_2$ 、 $(2-decahydronaphthoxy)_2Si(OEt)_2$ 、等が挙げられる

【0039】これらの中で好ましくは、 $(2tBu-cHexO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(3tBu-cHexO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(4tBu-cHexO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(menthoxy)_2Si(OMe)_2$ 、 $(camphenyloxy)_2Si(OMe)_2$ 、 $(2-decahydronaphthoxy)_2Si(OMe)_2$ 、 $(2-decahydronaphthoxy)_2Si(OEt)_2$ 、といった化合物が挙げられる。

【0040】＜その他の任意成分＞さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の必須成分の他に必要に応じて任意成分を含んでなりうることは前記の通りであるが、そのような任意成分として適当なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

(イ) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH_4)中の少なくとも1つの水素原子がビニル基($CH_2=CH-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のいくつか、ハロゲン(好ましくはCl)、アルキル基(好ましくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

【0041】より具体的には、 $CH_2=CH-SiH_3$ 、 $CH_2=CH-SiH_2(CH_3)$ 、 $CH_2=CH-SiH(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(C_2H_5)_3$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)_2(C_2H_5)$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)(C_2H_5)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(n-C_4H_9)_3$ 、 $CH_2=CH-Si(C_6H_5)_3$ 、 $CH_2=CH-Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)$ 、 $CH_2=CH-Si(C_6H_5)(C_2H_5)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)_2(C_6H_5)$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)(C_6H_5)_2$ 、 $CH_2=CH-Si(CH_3)(C_6H_5)(CH_2CH_3)$ 、 $(CH_2=CH)(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 、 $(CH_2=CH)_2SiH_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Si(C_6H_5)_2$ 、 $(CH_2=CH)_2Si(C_6H_5)$ 、等々を例示することができる。

【0042】(ロ) 周期律表第I~III族金属の有機金属化合物

周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物中金属の残りの原子価(もしそれがあれば)は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基(ヒドロカルビル基は、炭素数1~20程度、好ましくは1~6程度)、あるいは酸素原子を介した当該金属(具体的には、メチルアルモキサンの場合の $-O-Al(CH_3)_2-$)その他で充足される。

【0043】このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムブローマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ)ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、(ニ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、メチルアルモキサン等の有機アルミニウム化合物がある。このうちでは、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0044】上記任意成分(イ)および(ロ)は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0045】＜成分(A)の製造＞成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、または必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間および/または最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒またはハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

【0046】その場合に、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物を先ず製造し、それを前記一般式のケイ素化合物と接触させる方式(いわば二段法)によることもできるし、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこのケイ素化合物を存在させることによって一挙に成分(A)を製造する方式(いわば一段法)によることも可能である。好ましい方式は前者である。

【0047】前記の成分(A)を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のもので

ありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

【0048】成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で0.0001~1000の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムに対してmol比で0.01~1000の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範囲内である。成分(A2)のケイ素化合物の使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するケイ素のモル比で0.01~1000の範囲内である。

【0049】ビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A)を構成するチタン成分に対するmol比で0.001~1000の範囲内がよく、好ましくは0.01~100の範囲内である。アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で0.001~100の範囲内がよく、好ましくは0.01~1の範囲内である。電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してmol比で0.001~10の範囲内がよく、好ましくは0.01~5の範囲内である。

【0050】成分(A)は、成分(A1)および成分(A2)の接触により、必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法により製造される。

(イ)ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物、ケイ素化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させる方法。

(ロ)アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、ケイ素化合物、チタンハロゲン含有化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させる方法。

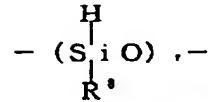
(ハ)ハロゲン化マグネシウムとチタントetraアルコキシドおよび特定のポリマーケイ素化合物を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物とスルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触さ

る方法。

【0051】なお、ここで用いられるポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。

【0052】

【化9】



【0053】(ここで、 R° は炭素数1~10程度の炭化水素基であり、 r はこのポリマーケイ素化合物の粘度が1~100cSt程度となるような重合度を示す。)具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0054】(ニ)マグネシウム化合物をチタントetraアルコキシドおよび(または)電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、ケイ素化合物、チタン化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0055】(ホ)グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでケイ素化合物、チタン化合物およびスルホン酸エステル化合物を接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0056】(ヘ)アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤および(または)チタン化合物、ケイ素化合物およびスルホン酸エステル化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別に接触させる方法。

【0057】これらの製造方法の中でも(イ)、

(ハ)、(ニ)および(ヘ)が好ましい。成分(A)

は、その製造の中間および(または)最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族または芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

【0058】本発明で使用する成分(A)は、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-

エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、2, 4-ペンタジエン、2, 6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、O-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0059】チタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1gあたり0.001~100g、好ましくは0.1~50g、さらに好ましくは0.5~10gの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンを重合するときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのときn-ヘキサン、n-ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。また成分(A1)と成分(A2)の接触に予備重合を行うこともできる。

【0060】(2)成分(B):有機アルミニウム化合物成分本発明で用いられる有機アルミニウム化合物成分(成分(B))の具体例としては、 R^0-sAlX 、または $R^{10}-tAl(OR^{11})$ 、(ここで、 R^0 および R^{10} は炭素数1~20の炭化水素基または水素原子であり、 R^{11} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、sおよびtはそれぞれ $0 \leq s < 3$ 、 $0 < t < 3$ である。)で表されるものがある。

【0061】具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドナードなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドナード

のアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドナードのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。

【0062】これら(イ)~(ニ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{12}-uAl(OR^{13})$ 。(ここで、 R^{12} および R^{13} は同一または異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であり、uは $0 < u \leq 3$ である。)で表されるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。成分(B)の有機アルミニウム化合物成分と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $Al/Ti = 1 \sim 1000 mol/mol$ が一般的であり、好ましくは、 $Al/Ti = 10 \sim 500 mol/mol$ の割合で使用される。

【0063】(3)成分(C):ケイ素化合物成分本発明で用いられるケイ素化合物成分(成分(C))は、下記一般式(2)で表されるものである。

【0064】

【化10】

$R^{11}R^{12}-mSi(OR^{13})_m \cdots (2)$

【0065】ここで、式(2)中、 R^{11} は、ヘテロ原子含有又は不含の炭化水素基であり、 R^{12} は R^{11} と同一もしくは異なる炭化水素基である。また R^{13} は炭化水素基である。なお、mは $2 \leq m \leq 3$ である。

【0066】本発明で成分(C)として使用できるケイ素化合物成分の具体例は、下記の通りである。(tert-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(C₂H₅)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(n-C₃H₇)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(iso-C₃H₇)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(n-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(iso-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(sec-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(tert-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(n-C₅H₁₁)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(cyclo-C₅H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(n-C₆H₁₃)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(cyclo-C₆H₁₁)(OCH₃)₂、

【0067】(tert-C₄H₉)Si(O-n-C₃H₇)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si

(O-iso-C₃H₇)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-n-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-iso-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-sec-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-tert-C₄H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-n-C₅H₁₁)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-cyclo-C₅H₉)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-n-C₆H₁₃)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(O-cyclo-C₆H₁₁)(OCH₃)₂、

【0068】(iso-C₃H₇)₂Si(OCH₃)₂、(iso-C₄H₉)₂Si(OCH₃)₂、(sec-C₄H₉)₂Si(OCH₃)₂、(neo-C₅H₁₁)₂Si(OCH₃)₂、(cyclo-C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(cyclo-C₆H₁₁)₂Si(CH₃)(OCH₃)₂、(cyclo-C₆H₁₁)₂Si(C₂H₅)(OCH₃)₂、(cyclo-C₆H₁₁)₂Si(n-C₄H₉)(OCH₃)₂、(cyclo-C₆H₁₁)₂Si(cyclo-C₅H₉)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(CH₃)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(C₂H₅)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(n-C₃H₇)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(iso-C₃H₇)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(n-C₄H₉)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(iso-C₄H₉)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(sec-C₄H₉)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(tert-C₄H₉)(OCH₃)₂、

【0069】(C₂H₅)₃CSi(n-C₅H₁₁)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(cyclo-C₅H₉)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(n-C₆H₁₃)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(cyclo-C₆H₁₁)(OCH₃)₂、H(CH₃)₂C(CH₃)₂CSi(CH₃)(OCH₃)₂、H(CH₃)₂C(CH₃)₂CSi(C₂H₅)(OCH₃)₂、H(CH₃)₂C(CH₃)₂CSi(n-C₃H₇)(OCH₃)₂、H(CH₃)₂C(CH₃)₂CSi(iso-C₃H₇)(OCH₃)₂、H(CH₃)₂C(CH₃)₂CSi(n-C₄H₉)(OCH₃)₂、(CH₃)₂(C₂H₅)CSi(C₂H₅)(OCH₃)₂、(tert-C₄H₉)Si(OC₂H₅)(OCH₃)₂、(CH₃)₂(C₂H₅)CSi(OC₂H₅)(OCH₃)₂、(CH₃)₂(C₂H₅)CSi(OC₂H₅)(OCH₃)₂、H(CH₃)₂C(CH₃)₂CSi(OC₂H₅)(OCH₃)₂、

【0070】(ノルボルニル)Si(CH₃)(OCH₃)₂、(ノルボルニル)Si(OC₂H₅)(OCH₃)₂、

(アダマンチル)Si(OC₂H₅)(OCH₃)₂、(アダマンチル)Si(CH₃)(OCH₃)₂、

【0071】(4) α-オレフィン重合用触媒

本発明のα-オレフィン重合用触媒は、上述した成分(A)、成分(B)および成分(C)を組み合わせるものである。成分(C)のケイ素化合物成分と成分(B)の有機アルミニウム化合物成分との割合は、Si/Al=0.01~10モル/モルが一般的であり、好ましくは、Si/Al=0.05~1.0モル/モルの割合で使用される。

【0072】(5) プロピレンの重合方法

本発明の結晶性ポリプロピレンを製造するための重合方法としては、本発明の目標とするポリプロピレンが得られる限り任意のものでありうるが、下記に例示する方法が挙げられる。

【0073】炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合(バルク重合)、溶液重合または気相重合等が挙げられる。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が単独または混合物として用いられる。

【0074】採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合、多段式重合または予備重合を行なう方式等が挙げられる。重合温度は、通常20~200℃程度、好ましくは50~150℃であり、重合圧力は、大気圧~300kg/cm²程度、好ましくは大気圧~100kg/cm²であり、そのとき分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0075】本発明の触媒系での重合は、プロピレンの単独重合の他に、プロピレンと共重合可能なモノマー(例えば、エチレン、α-オレフィン、ジエン類、スチレン類等)との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては15wt%まで、ブロック共重合においては50wt%まで使用することができる。このようにして得られるプロピレン重合体(または共重合体)のMFRは特に限定されないが、好ましくは0.1~500g/10分程度である。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。本発明における各物性値の測定方法および装置を以下に示す。

【0077】[MFR]

装置：タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法：JIS-K6758に準拠した。

【0078】[MT]

キャピログラフ：190℃

オリフィス：2.095mmφ×8.1mm

押出速度：10mm/min.

引張速度：4mm/min.

【0079】[スパイラルフロー長さ] S J 型（インスクリュ型）射出成型機を用い、下記の条件でスパイラルフロー測定を実施した。

成型温度：240℃

射出圧力：800kg/cm²

射出時間：6秒

金型温度：40℃

射出率：50g/秒

【0080】<実施例-1>

【成分（A）の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200mlを導入し、次いでMgCl₂を0.4mol、Ti（O-n-C₄H₉）₄を0.8mol導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20cStのもの）を48ml導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0081】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24mol導入した。次いでn-ヘプタン25mlにSiCl₄：0.4molを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、SiCl₄：0.4molを導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して成分（A）を製造するための固体成分とした。

【0082】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を5g導入し、ビスデカヒドロナフトキシジエトキシシラン1.0mlを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分（A）を得た。

【0083】[プロピレンの重合] 攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分（B）としてトリエチルアルミニウム125mg、成分（C）として（tert-C₄H₉）（CH₃）Si（OCH₃）₂：0.72mgおよび上記で製造した成分（A）を15mg、次いで水素を150ml導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。得られたポリマーに下記添加剤を配合し押出機によりベレット化した。

【0084】（添加剤）

2,6-ジ第三ブチルフェノール：0.10wt%

RA1010（チバガイギー社製）：0.05wt%

カルシウムステアレート：0.10wt%

PTBBA-A1（シェル化学製）：0.10wt%

【0085】得られたベレットを用い、スパイラルフロー測定を実施した。重合時の活性、アタック派生率、重合体のMFR、MT、スパイラルフロー値に関しては以下の実施例、比較例とも表1に記す。

【0086】<比較例-1>

【成分（A）の製造】において、成分（A2）として、（cHexO）₂Si（O-CH₃）₂：0.5mlを使用し、さらに水素300mlを順次導入する以外は実施例1と同様の実験を行った。

10 【0087】<実施例-2>

【成分（A）の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200mlを導入し、次いでMgCl₂を0.4mol、Ti（O-n-C₄H₉）₄を0.8mol導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20cStのもの）を48ml導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

20 【0088】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24mol導入した。次いでn-ヘプタン25mlにSiCl₄：0.4molを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25mlにフタル酸クロライド0.024molを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、SiCl₄：0.4molを導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して成分（A）を製造するための固体成分とした。

【0089】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を5g導入し、ビスデカヒドロナフトキシジエトキシシラン1.0ml、トリエチルアルミニウム1.7gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分（A）を得た。

40 【0090】[プロピレンの重合] 攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分（B）としてトリエチルアルミニウム125mg、成分（C）として（tert-C₄H₉）（CH₃）Si（OCH₃）₂：0.72mgおよび上記で製造した成分（A）を15mg、次いで水素を150ml導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。

50 【0091】<実施例-3>

〔成分(A)の製造〕において成分(A2)としてジメントキシジメトキシシラン1.0mlを使用する以外は実施例2と同様の実験を行った。

【0092】＜実施例-4＞

〔成分(A)の製造〕十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂20グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄:60mlを導入し、室温から90℃に昇温し、次いで酢酸セルソルブ3.3mlを導入し、100℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで十分に洗浄した。次いでTiCl₄:100mlおよびトルエン100mlを導入し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄した。

【0093】次いで、十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、上記で合成した固体成分を5g導入し、ビスデカヒドロナフトキシジエトキシシラン1.0mlを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。

【0094】〔プロピレンの重合〕攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレープに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(B)としてトリエチルアルミニウム125mg、成分(C)として(tert-C,

H₉) (CH₃)₂Si(OCH₃)₂:0.72mgおよび上記で製造した成分(A)を15mg、次いで水素を150ml導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。

【0095】＜実施例-5＞

〔成分(A)の製造〕において成分(A2)としてジメントキシジメトキシシラン1.0mlを使用する以外は実施例4と同様の実験を行った。

【0096】＜比較例-2＞

〔成分(A)の製造〕において、成分(A2)として、(cHexO)₂Si(O-CH₃)₂:0.5mlを使用しさらに水素300mlを順次導入する以外は実施例2と同様の実験を行った。

【0097】＜比較例-3＞

〔成分(A)の製造〕において、成分(A2)として、(cyclo-C₆H₁₁)₂Si(O-CH₃)₂:0.7mlを使用しさらに水素300mlを順次導入する以外は実施例2と同様の実験を行った。

【0098】＜比較例-4＞

〔成分(A)の製造〕において成分(A2)を使用せず、水素100mlを順次導入することを除いて、実施例2と同様の実験を行った。

【0099】

〔表1〕

表1

	成分 (A 2)	成分 (C)	重合活性 (g-P/g-Cat)	72%減生率 (wt%)	嵩密度 g/cc	MFR g/10分	MT g	20' 1500- mm
実施例-1	bisdecabhydro2-naphthoxydiethylsilane	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	10470	1.98	0.38	10.1	2.3	770
比較例-1	(cHexO) ₂ Si(OMe) ₂	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	11400	1.9	0.36	10.3	1.6	730
実施例-2	bisdecabhydro2-naphthoxydiethylsilane	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	16740	0.98	0.4	10.5	2.3	770
実施例-3	bismenthoxydimethoxydiethylsilane	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	18400	0.9	0.42	11.3	2.4	765
実施例-4	bisdecabhydro2-naphthoxydiethylsilane	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	17580	0.88	0.4	10.2	2.4	770
実施例-5	bismenthoxydimethoxydiethylsilane	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	16500	0.99	0.41	11.8	2.3	780
比較例-2	(cHexO) ₂ Si(OMe) ₂	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	15690	1.04	0.418	10.17	1.6	725
比較例-3	(cHex) ₂ Si(OMe) ₂	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	13670	0.77	0.41	1.5	1.5	730
比較例-4	—	(tBu)(Me)Si(OMe) ₂	15300	0.85	0.41	12.22	1.5	725

【00100】

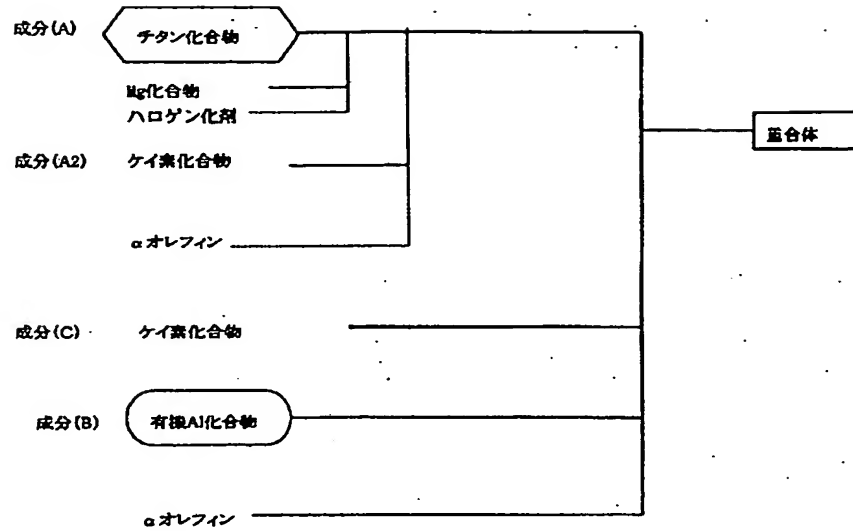
【発明の効果】本発明により、高活性、高立体規則性、かつ溶融張力が高いポリプロピレンを製造することができる。このようにして得られたポリプロピレンは、成形加工性に優れることから、ブロー、シート、射出成型等

に好適に使用することができる。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の触媒の製造方法を表すフローチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC04A AC05A
AC06A AC07A AC10A AC15A
BA00A BA01A BA02B BB00A
BB01B BC05A BC15B BC16B
BC17B BC19B BC24B BC27B
BC34B CA15A CA19A CA20A
CA22A CA25A CA52A CB35A
CB36A CB43A CB44A CB56A
CB58A CB92A EB02 EB03
EB04 EB11 EB21 FA01 FA02
FA04 FA06 FA07 FA09 GA05
GA07 GA09 GA26 GB02
4J100 AA02Q AA03P AB02Q AS00Q
CA01 CA04 DA16 DA43 FA09